

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-248796

(43)Date of publication of application : 09.12.1985

(51)Int.Cl.

C10M161/00
 //(C10M161/00
 C10M137:10
 C10M135:04
 C10M137:04
 C10M145:10
 C10M149:02)
 C10N 30:00
 C10N 40:04

(21)Application number : 59-103564 (71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

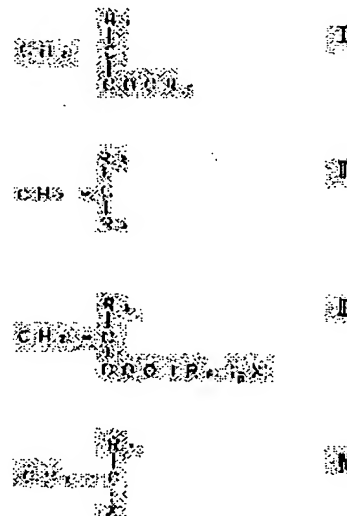
(22)Date of filing : 24.05.1984 (72)Inventor : OKADA MITSUO
 IWATA MASATAKE
 OGURA SHIGETOSHI
 YAMASHITA MASATADA

(54) LUBRICANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A lubricant composition that contains, as essential components, a specific extreme pressure additive and a copolymer of a specific structure, thus being suitable for use as hydraulic oil or gear oil, because it is improved in sludge formation.

CONSTITUTION: The objective lubricant contains, as essential components, (A) at least one extreme pressure additive selected from phosphorus, sulfur and zinc dithiophosphate agents and (B) a copolymer with number-average molecular weight of 1,000W1,500,000 obtained from (i) a monomer of formula I or formula II (R1, R3 are H, methyl; R2 is alkyl; R4 is hydrocarbon of 1W12C atoms) and (ii) a nitrogen-containing monomer of formula III and/or formula IV (R5, R7 are H, methyl; R6 is alkylene of 2W18C atoms; n is 0, 1; X is amine, heterocyclic containing 1W2N atoms and 0W2 O atoms).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-248796

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月9日

C 10 M 161/00
 //(C 10 M 161/00
 137:10
 135:04
 137:04
 145:10
 149:02)
 C 10 N 30:00
 40:04

2115-4H
 2115-4H
 A-2115-4H
 2115-4H
 2115-4H
 2115-4H
 2115-4H
 Z-8217-4H
 8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 潤滑油組成物

⑯ 特 願 昭59-103564

⑰ 出 願 昭59(1984)5月24日

⑱ 発 明 者 岡 田 美 津 雄 横浜市中区本牧荒井170の14
 ⑲ 発 明 者 岩 田 征 剛 横浜市磯子区汐見台2丁目3
 ⑳ 発 明 者 小 倉 茂 稔 横浜市港北区太尾町946-1
 ㉑ 発 明 者 山 下 正 忠 横浜市神奈川区子安台1の15の11
 ㉒ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
 ㉓ 代 理 人 弁理士 伊 東 辰 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

潤 滑 油 組 成 物

2. 特許請求の範囲

1. 鉱油および/または合成油を基油とし、こ

れに

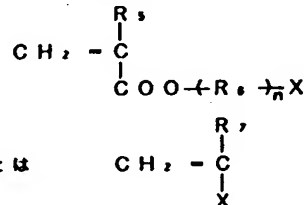
(I) リン系、イオウ系およびジチオリン酸亜鉛系極圧剤の中から選ばれる1種以上の極圧剤、ならびに

(II) (a) 一般式、



(式中、R₁ および R₂ は水素原子またはメチル基を、R₂ は炭素数1~18のアルキル基を、R₂ は炭素数1~12の炭化水素基をそれぞれ示す)で表わされる1種以上のモノマーと、

(b) 一般式、



(式中、R₁ および R₂ は水素原子またはメチル基を、R₂ は炭素数2~18のアルキレン基を、n は0または1の整数を、Xは窒素原子を1~2個、酸素原子を0~2個含有するアミン残基または複素環残基をそれぞれ示す)で表わされる1種以上の含窒素モノマー、

を共重合して得られる数平均分子量1,000~150万の共重合体、

を必須成分として配合してなる潤滑油組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は潤滑油組成物に関し、詳しくは基油に特定の極圧剤と特定の稠度を有する共重合体を必須の成分として配合してなる、スラッシュ生成防止

性が著しく改善された潤滑油組成物、特に油圧作動油およびギヤ油組成物に関する。

油圧回路内には方向制御弁、流量制御弁など、非常に狭い間隙を有する弁が各種存在するため、使用される油圧作動油へのゴミ、生成スラッジなどの異物の混入は極端に嫌われる。一方、最近の油圧ユニットは高圧化、高速化などが進み、油圧作動油に対する熱的條件はますます過酷になってきている。しかもここ数年、異物の混入をさらに嫌うサーボバルブの油圧回路内での使用が一般化してきているため、油圧作動油のスラッジ生成防止性を高めることが最も重要かつ緊急の課題となっている。またギヤ油においても機械の高速化、高圧化により熱的條件は油圧作動油同様に厳しくなっており、熱的安定性を高めることが重要な課題となっている。

従来から潤滑油のスラッジ生成防止には清浄分散剤が添加されることが多い。しかしながら通常の清浄分散剤を添加すると潤滑油の他の性能を低下させてしまうという欠点があった。例えば一般

的な清浄分散剤である石油系スルホネート、ホスホネートなどの金属系清浄分散剤やコハク酸系、アミン系などの無灰清浄分散剤を用いると潤滑油の耐摩耗性や抗乳化性が著しく低下してしまう。

したがって従来、これらの清浄分散剤を潤滑油に添加する場合は、他の性能に支障をきたさないよう微量添加するか、または他の性能を犠牲にして有効量添加するしか方法がなかった。

本発明は耐摩耗性、抗乳化性など潤滑油に必要な性能に優れ、かつスラッジ生成防止性が著しく改善された潤滑油組成物、特に油圧作動油およびギヤ油組成物を提供することを目的とする。

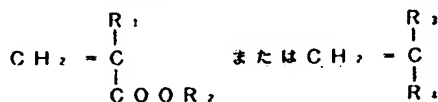
本発明者等は他の性能を犠牲することなしに潤滑油のスラッジ生成防止性を改善すべく研究を重ねた結果、基油に特定の極圧剤と特定の構造を有する共重合体を配合してなる潤滑油組成物がこの要求性能を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

鉱油および/または合成油を基油とし、これに

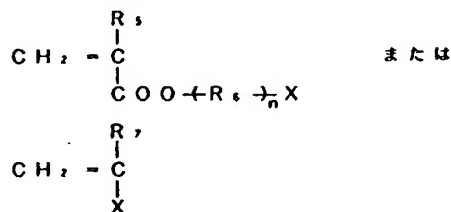
(I) リン系、イオウ系およびジチオリン酸系極圧剤の中から選ばれる1種以上の極圧剤、ならびに

(II) (a) 一般式、



(式中、 R_1 および R_2 は水素原子またはメチル基を、 R は炭素数1~18のアルキル基を、 R_3 は炭素数1~12の炭化水素基をそれぞれ示す)で表わされる1種以上のモノマーと、

(b) 一般式、



(式中、 R_1 および R_2 は水素原子またはメチル基を、 R_3 は炭素数2~18のアルキレン基を、

n は0または1の整数を、 X は窒素原子を1~2個、酸素原子を0~2個含有するアミン残基または複素環残基をそれぞれ示す)で表わされる1種以上の含窒素モノマー、

を共重合して得られる数平均分子量1,000~150万の共重合体、

を必須成分として配合してなる潤滑油組成物を提供するのである。

以下、本発明の内容をより詳細に説明する。

本発明の潤滑油組成物の基油としては、通常、動粘度10~10,000 cSt (40℃)、好ましくは20~1,000 cSt (40℃)の鉱油および/または合成油が使用される。

ここで鉱油としては、石油の潤滑油留分を水素化精製、白土精製、溶剤精製またはこれらの組合せにより精製したものや、石油類の分解により得られる高芳香族留分の核水素化合物などがあげられる。また合成油としては直鎖および分枝のアルキル基で置換されたアルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどのアルキル化芳香族化合物、ポリ-

α-オレフィン油、エステル油、ジエステル油、ポリエステル油、ポリグリコール油およびこれらの混合物などが例示できる。

また、本発明でいう(Ⅰ)成分はリン系極圧剤、イオウ系極圧剤およびジチオリン酸亜鉛系極圧剤の中から選ばれる1種以上の極圧剤である。

リン系極圧剤としては、具体的には例えば n-ブチルジ- n-オクチルホスフィネートなどのホスフィネート類、ジ- n-ブチルヘキシルホスホネート、ジ- n-ブチルフェニルホスホネートなどのホスホネート類、トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ラウリルアシッドホスフェートなどのホスフェート類、トリブチルホスファイト、ジラウリルホスファイトなどのホスファイト類、ジブチルホスホロアミデートなどのホスホロアミデート類、アミンジブチルホスフェートなどのアミンホスフェート類、二重結合を1個以上含有する炭素数約5~20の炭化水素と硫化リン(例えばP₂S₃、P₂S₄、P₂S₅など)との反応生成物、特公開44-4764号に開示されて

いるようなチオホスフェートのアミン塩類などがあげられる。

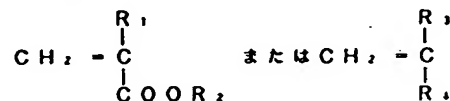
イオウ系極圧剤としては、具体的には例えば硫化法香精油、硫化ジペンテンなどの硫化油脂類、ジベンジルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ポリスルフィドなどのスルフィド類、ジエステルジスルフィド類、ザンチックジスルフィドなどのチオカーボネート類などがあげられる。

ジチオリン酸亜鉛系極圧剤としては、具体的には例えばジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリルジチオリン酸亜鉛などがあげられる。

(Ⅰ)成分の前記基油に対する配合量は任意であるが、通常基油の0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%配合するのが望ましい。

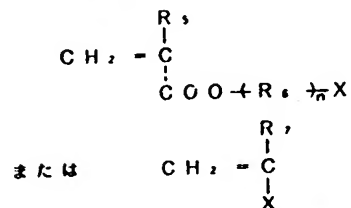
一方、本発明の(Ⅱ)成分は、

(a)一般式、



で表わされる1種以上のモノマーと、

(b)一般式、



で表わされる1種以上の含窒素モノマー、

を共重合して得られる数平均分子量1,000~150万の共重合体である。

(a)成分の一般式においてR₁は水素原子またはメチル基を、R₂は炭素数1~18のアルキル基をそれぞれ示している。R₂としては具体的には例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基などがあげられる。

またR₁は水素原子またはメチル基を、R₂は

炭素数1~12の炭化水素基をそれぞれ示している。



R₁としては具体的には例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基などがあげられる。

(a)成分のモノマーとして好ましいものは、具体的には例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、α-オレフィン、スチレン、アルキルスチレンおよびこれらの混合物などがあげられる。

また前記(b)成分の一般式においてR₁およびR₂は水素原子またはメチル基を、R₂は炭素数2~18アルキレン基を、nは0または1の整数を、Xは窒素原子を1~2個、酸素原子を0~2個含有するアミン残基または酸素原子残基をそれぞれ示している。R₂としては具体的には例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン



基、オクチレン基、デシレン基、ドデシレン基、テトラデシレン基、ヘキサデシレン基、オクタデシレン基などがあげられる。またXとしては具体的には例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、



アニリノ基 ( NH-)、トリイソノ基


( NH-)、キシリツノ基 ( NH-)、

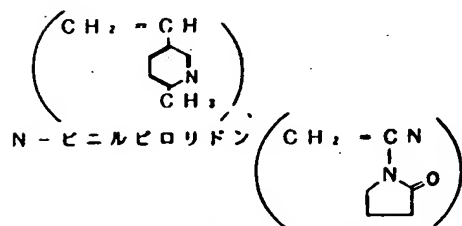
アセチルアミノ基 ($\text{CH}_3\text{CONH-}$)、ベンゾ

イルアミノ基 ( CONH-)、モルホリノ

基 ( N-)、ピロリル基 ( NH)、ピロリノ

基 ( N-)、ピリツル基 ( N)、メチルピ

リツル基 ($\text{H}_3\text{C-}$  N)、ピロリツニル基








およびこれらの混合物などがあげられる。


本発明の(Ⅱ)成分である共重合体は前記(a)成分と(b)成分を共重合することにより得られる。(a)成分と(b)成分のモル比は任意であるが、一般に80:20~95:5程度である。共重合体反応の方法も任意であるが、通常ベンゾイルパーオキシドなどの重合開始剤の存在下で(a)成分と(b)成分をラツカル溶液重合させることにより容易に共重合体を得られる。



(Ⅱ)成分の前記基油に対する配合量は任意であるが、通常基油の0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%配合するのが望ましい。

本発明の潤滑油組成物は基油に(a)成分と(b)成分を必須成分として配合することにより

( N)、ビペリツニル基 ( N、 N)

キノリル基 ( N)、ピロリドニル基 ( N)

ピロリドノ基 ( N)、イミダゾリノ基

( N) ピラツノ基 ( N) などがあげら

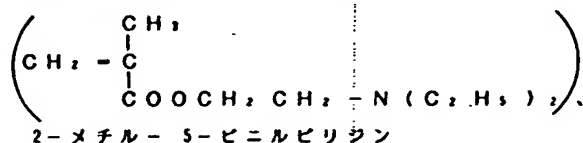
れる。

(b)成分の含窒素モノマーとして好ましいものは、具体的には例えば、

モルホリノエチルメタクリレート



ジエチルアミノエチルメタクリレート



得られるが、必要に応じて通常実用されている他の潤滑油添加剤、例えば酸化防止剤、流動点降下剤、腐食防止剤、さび止め剤、金属不活性化剤、消泡剤などを添加してもよい。また微量であるならば金属系清浄分散剤や無灰清浄分散剤も添加できる。

本発明の潤滑油組成物は特に油圧作動油およびギヤ油として好ましく使用されるものであるが、その他種々の用途の潤滑油としても使用されるものである。

次に実施例および比較例によつて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を変えない限り、これら実施例に制約されるものでない。

実施例1~3および比較例1~4

第1表に記載の組成により、本発明に基づく潤滑油組成物(実施例1~3)を得、その評価を以下に示すベンポンプ試験(耐摩耗性を評価)、スラッジ生成試験(スラッジ生成防止性を評価)および抗乳化試験(抗乳化性を評価)で行った。その結果を第1表に示す。

ベーンポンプ試験：

ASTM D 2882 のベーンポンプ試験 (VANE PUMP TESTING OF PETROLEUM HYDRAULIC FLUIDS) に準拠して行い、ベーンとリングの合計摩耗量 (mg) を測定した。

スラッジ生成試験：

JIS K 2540 の潤滑油熱安定度試験に準じて行った。すなわち試料油 50cc を 100cc ビーカーにとり、160℃ の空気恒温槽で 120 時間放置した。生成スラッジ量は試験後の試料油を n-ヘキサンで希釈し、5μm テフロンフィルターでろ過し、重量を測定することにより求めた。

抗乳化試験：

JIS K 2520 の潤滑油抗乳化性試験方法に準拠して行った。

また比較のため、(II) 成分を用いない場合 (比較例 1)、(II) 成分の代わりに酸化防止剤を用いた場合 (比較例 2)、(II) 成分の代わりに金属系清浄分散剤を用いた場合 (比較例 3) お

よび (II) 成分の代わりに無灰清浄分散剤を用いた場合 (比較例 4) について同様の試験を行い、その結果も第 1 表に併記した。

なお、第 1 表の組成における物質は以下のとおりである。

a) 基 油：

動粘度 32 cSt (40℃) の精製鉱油、

b) 極圧剤：

ジチオリン酸亜鉛系極圧剤：ビス (2-エチルヘキシル) ジチオリン酸亜鉛、

リン系極圧剤：ジオクチルアミンジドデシルホスフェート

イオウ系極圧剤：酸化オレフィン、

c) 共重合体：

A：C₁～C₁₈ アルキルメタクリレートと N-ビニルピロリドンの共重合体 (数平均分子量約 9 万、N-ビニルピロリドン含量約 10 モル%)、

B：C₁～C₁₈ アルキルメタクリレートとモルホリノエチルメタクリレートとの共重合体 (数平均分子量約 2 万、モルホリノエチルメタクリ

レート含量約 5 モル%)、

C：エチレン、プロピレンとジエチルアミノエチルメタクリレートとの共重合体 (数平均分子量約 5 万、ジエチルアミノエチルメタクリレート含量約 2 モル%)、

d) 清浄分散剤：

金属系清浄分散剤：石油スルホネートのカルシウム塩、

無灰清浄分散剤：ポリブテニルコハク酸無水物とポリアミンの反応により得られるコハク酸イミド、

e) 酸化防止剤：

DBPC (2,6-ジ-tert-ブチル-4-クロソール)、

第 1 表

組 成 部 品	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	基油 a)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
(I) 極圧剤 b)	ジチオリン酸 亜鉛系 (1.0)	ジチオリン酸 亜鉛系 (1.0)	リン系+ イオウ系 (1.0)	ジチオリン酸 亜鉛系 (1.0)	リン系+ イオウ系 (1.0)	ジチオリン酸 亜鉛系 (1.0)	ジチオリン酸 亜鉛系 (1.0)
(II) 共重合体 c)	A (0.5)	B (0.5)	C (1.0)	—	—	—	—
清淨分散剤 d)	—	—	—	—	—	金属系 (0.5)	煙灰 (0.5)
酸化防止剤 e)	—	—	(0.5)	—	(0.5)	—	—
腐食防止剤	(0.01)	—	—	—	—	—	(0.01)
流動点降下剤	(0.1)	—	(0.1)	(0.1)	—	(0.1)	(0.1)
さび止め剤	(0.1)	—	(0.1)	(0.2)	(0.2)	(0.1)	(0.2)
性能 評価 試験	ベーンポンプ 試験 (mg)	12.3	10.6	8.4	15.1	9.8	89.8
	スラッジ生成 試験 (mg)	1.8	0.8	1.5	118.3	121.0	5.0
	抗乳化 試験	40-40-0 (15)	40-40-0 (15)	40-40-0 (5)	40-40-0 (10)	40-40-0 —	40-8-62 (30)
							(30)

第1表の結果から明らかなように、本発明に係る実施例1～3の組成物はいずれの試験においても良好な結果を示しており、潤滑油として耐摩耗性や抗乳化剤に優れるとともに、スラッジ生成防止性が著しく改善されていることがわかる。それに対して(II)成分を用いない場合(比較例1)および(II)成分の代わりに酸化防止剤を用いた場合(比較例2)ではスラッジ生成試験の結果が大きく劣っている。スラッジ生成防止性を改善するため極圧剤と通常の清淨分散剤を併用した場合(比較例3および4)には、極圧剤のみを用いた場合(比較例1)と比べて明らかなとおり、スラッジ生成試験の結果は改善されるものの、反対にベーンポンプ試験や抗乳化試験の結果が悪くなり実用上問題を生ずることがわかる。

特許出願人 日本石油株式会社
代理人 弁理士 伊東辰雄
代理人 弁理士 伊谷哲也

BEST AVAILABLE COPY